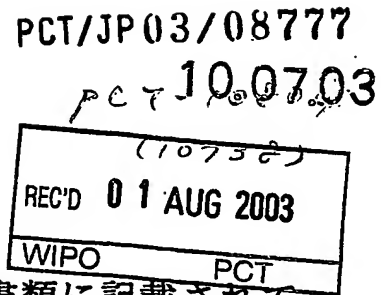


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-090727

[ST.10/C]:

[JP2003-090727]

出 願 人

Applicant(s):

住友電気工業株式会社

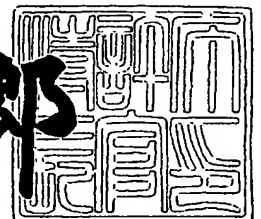
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3035009

【書類名】 特許願

【整理番号】 103I0057

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 39/00
C02F 1/32
H01L 31/0352

【発明の名称】 多孔質半導体デバイスとその製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

 【氏名】 河合 千尋

【特許出願人】

 【識別番号】 000002130

 【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100116713

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094709

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100117145

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小松 純

【選任した代理人】

 【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107279

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質半導体デバイスとその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 上面または下面に電極が形成された連通孔を有する多孔質基板上に、多孔質絶縁層、多孔質半導体層、多孔質絶縁層が層状に形成され、更に上面に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加しエレクトルミネッセンスにより紫外線発光する多孔質半導体デバイスであって、該多孔質半導体層はバンドギャップが 3.2 eV 以上であり、かつ発光中心である Gd がドーピングされていることを特徴とする多孔質半導体デバイス。

【請求項 2】 上面または下面に電極が形成された連通孔を有する多孔質基板上に、絶縁層中に半導体粒子が分散された多孔質発光層が形成され、更に当該多孔質発光層上に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加しエレクトルミネッセンスにより紫外線発光する多孔質半導体デバイスであって、該多孔質発光層中の半導体粒子はバンドギャップが 3.2 eV 以上であって、かつ発光中心である Gd がドーピングされていることを特徴とする多孔質半導体デバイス。

【請求項 3】 多孔質絶縁層の表面が光触媒機能を有する多孔質層によって被覆されているか、または多孔質基板の細孔壁が光触媒機能を有する材料で被覆されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載された多孔質半導体デバイス。

【請求項 4】 多孔質絶縁層が光触媒機能を有する材料によって形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載された多孔質半導体デバイス。

【請求項 5】 多孔質半導体層及び／又は多孔質発光層中の半導体粒子のバンドギャップが 4.0 eV 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載された多孔質半導体デバイス。

【請求項 6】 多孔質半導体層及び／又は多孔質発光層の半導体が ZnF_2 、 $AlN-GaN$ 、ダイヤモンドから選ばれた少なくとも一種からなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載された多孔質半導体デバイス。

【請求項 7】 上面または下面に形成された電極が多孔質であるかまたは電極構造が多孔体構造を有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載さ

れた多孔質半導体デバイス。

【請求項 8】 上面または下面に形成された電極が多孔質透明導電膜からなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載された多孔質半導体デバイス。

【請求項 9】 上面または下面に電極が形成された連通孔を有する多孔質基板上に多孔質絶縁層、多孔質半導体層及び多孔質絶縁層を層状に形成し、更に上面に電極を形成し、該電極間に交流電圧を印加しエレクトロルミネッセンスによる紫外線発光する多孔質半導体デバイスの製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体デバイスの製造方法。

(a) G d がドーピングされた半導体粉末及び絶縁体粉末を、夫々懸濁液として調製する工程

(b) 絶縁体粉末の懸濁液を多孔質基板で濾過することにより多孔質基板表面に多孔質絶縁層を積層する工程

(c) 半導体粉末の懸濁液を多孔質基板で濾過することにより該絶縁層上に多孔質半導体層を積層する工程

(d) 更に絶縁体粉末の懸濁液を多孔質基板で濾過することにより該半導体層上に多孔質絶縁層を積層する工程

【請求項 1 0】 上面または下面に電極が形成された連通孔を有する多孔質基板上に多孔質発光層を形成し、更に上面に電極を形成し、該電極間に交流電圧を印加しエレクトロルミネッセンスによる紫外線発光する多孔質半導体デバイスの製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体デバイスの製造方法。

(a) G d がドーピングされた半導体粉末を調製する工程

(b) 該半導体粉末に絶縁層を被覆し、更に懸濁液として調製する工程

(c) 該懸濁液を多孔質基板で濾過して、多孔質発光層を多孔質基板上に積層する工程

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載された多孔質半導体デバイスからなることを特徴とする濾過フィルタ。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載された多孔質半導体デバイ

スからなることを特徴とするバイオリアクタ。

【請求項13】 請求項1～8のいずれかに記載された多孔質半導体デバイスを使用したことを特徴とする紫外線光源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質半導体デバイス及びこれを使用した濾過フィルタ、バイオリアクタ及び紫外線光源に係り、特に高い輝度の紫外線発光機能を持ち、有機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を行うための濾過フィルタとして有用な多孔質半導体デバイス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、半導体発光デバイスには、短波長を発光する半導体材料・素子が要求されている。特にバンドギャップが大きい、すなわち大凡の波長が400nm以下の紫外線を発光する素子は、光触媒の光源や殺菌機能を付与できることから期待されている。

【0003】

紫外線発光する半導体材料としてはGaNやAlN、ZnO又はダイヤモンドなどが知られている。これらの材料のバンドギャップとそれに対応する発光波長は、GaNが3.39eV、366nm、AlNが6.2eV、200nm、ZnOが3.35eV、370nm、ダイヤモンドが5.47eV、227nmであり、Al-Ga-N三元系半導体では、3.3eV～6.2eV、200～366nmまで可変の値を取る。近年は、これら半導体の発光ダイオードやレーザーダイオードへの応用研究、さらには受光素子（フォトダイオード）への応用研究が盛んに行われている。

【0004】

一般的には、紫外線は約100～400nm程度の波長を持つ電磁波を意味するが、その波長によって、UV-A（325～400nm）、UV-B（280

～325 nm)、UV-C (100～280 nm) に大別される。UV-Cの内、100～200 nmの波長は真空紫外線と呼ばれる。これらの内、254 nm線はウイルス、細菌等のDNAを直接破壊することから、強力な殺菌作用を持つことが知られており、紫外線ランプに使用されている。180～254 nm線は下水の浄化などの水処理に有用である。このほか、光造形には333～364 nm線が、紫外線硬化樹脂の硬化用には200～400 nm線が広く用いられる。現在これらの紫外線は、主として水銀ランプにより発生させている。最近では環境に有害な水銀を用いない方法として、水銀ランプの代わりに半導体発光ダイオードを利用することが検討され、一部実用化もされている。

【0005】

一方、 TiO_2 などを主成分とする光触媒にも紫外線光源が必要である。光触媒は主として TiO_2 微粒子からなり、紫外線を照射することで発生する酸素ラジカルが有機物や汚れを構成する分子に反応して、これを分解するものである。光触媒は、下水浄化、空気清浄機、有害ガスの分解装置などへ適用されている。光触媒作用を発現させるためには、 TiO_2 (アナターゼ型) のバンドギャップである3.2 eV以上のエネルギー (388 nm以下の波長に相当する) を持つ紫外線を照射する必要がある、ここでもやはりブラックライトなどの水銀ランプが使用されている他、半導体発光ダイオードも検討され、一部実用化もされている。

【0006】

ウイルスや細菌、さらには有機物を効率よく殺菌するためには、これらを一旦捕集して、その捕集体に集中して紫外線を照射する必要がある。なぜなら紫外線は空气中、または液体中で減衰しやすいためである。特に下水処理などの浮遊物が多く存在する液中では極めて到達距離が小さく、原液中の浮遊物を一旦沈殿させたり、濾過膜で濾過したりした後に、紫外線を照射している。また、気体中では、雰囲気を紫外線減衰率の小さい窒素雰囲気にした、あるいは出力の大きな水銀ランプを使用して到達距離を大きくしたりして対応している。しかし、これらの方法は大きなコストアップに通じるために実用化には大きな問題となっている。

【0007】

発明者らは、殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことに関して鋭意検討した結果、紫外線発光するワイドバンドギャップ半導体材料を多孔質構造にすることにより、発光機能を持つ濾過フィルタとすることを発明した（特許文献1及び2参照。）。

【0008】

すなわち、基本的には多孔質基板と、その表面に形成された多孔質半導体層、および多孔質半導体層に電流または電圧を印加するための電極からなるデバイスであり、エレクトロルミネッセンスにより波長が400nm以下の紫外線を発光する機能を持つことを特徴とする多孔質半導体である。これを濾過フィルタとして用いると、濾過時に捕捉、または多孔質半導体層中の細孔を透過中の有機物や細菌等に紫外線を照射して、濾過と同時に分解や殺菌できる新しい機能を持った濾過フィルタとすることができる。半導体としては、GaNやZnO、AlNなどのバンドギャップが大きい半導体を利用することができる（非特許文献1及び2参照。）。

【0009】

【特許文献1】 特願2002-202837

【特許文献2】 特願2002-321351

【非特許文献1】 Japanese Journal of Applied Physics.Vol.31(1992)、1991年10月19日公表受諾、p. 51-59

【非特許文献2】 Japanese Journal of Applied Physics.Vol.30(1992)、1991年8月20日公表受諾、p. L1815-L1816

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらの半導体材料からは濾過フィルタ等に使用し得る十分な発光輝度を有する紫外線が得られないという課題があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決すべくなされたものであり、流体中に含まれる有

機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質を捕集して、殺菌、分解するための濾過フィルタやバイオリアクタに必要な高輝度の紫外線発光機能を有する多孔質半導体デバイス及びその製造方法を提供することを目的としている。

本発明は、以下の特徴を有する。

【0012】

(1) 本発明に係る多孔質半導体デバイスは、上面または下面に電極が形成された連通孔を有する多孔質基板上に、多孔質絶縁層、多孔質半導体層、多孔質絶縁層が層状に形成され、更に上面に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加しエレクトルミネッセンスにより紫外線発光する多孔質半導体デバイスであって、該多孔質半導体層はバンドギャップが3.2 eV以上であり、かつ発光中心であるGdがドーピングされていることを特徴とする。

【0013】

(2) 本発明に係る多孔質半導体デバイスは、上面または下面に電極が形成された連通孔を有する多孔質基板上に、絶縁層中に半導体粒子が分散された多孔質発光層が形成され、更に当該多孔質発光層上に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加しエレクトルミネッセンスにより紫外線発光する多孔質半導体デバイスであって、該多孔質発光層中の半導体粒子はバンドギャップが3.2 eV以上であって、かつ発光中心であるGdがドーピングされていることを特徴とする。

【0014】

(3) 本発明に係る多孔質半導体デバイスは、多孔質絶縁層の表面が光触媒機能を有する多孔質層によって被覆されているか、または多孔質基板の細孔壁が光触媒機能を有する材料で被覆されていることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載されたものである。

【0015】

(4) 本発明に係る多孔質半導体デバイスは、多孔質絶縁層が光触媒機能を有する材料によって形成されていることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載されたものである。

【0016】

(5) 本発明に係る多孔質半導体デバイスは、多孔質半導体層及び／又は多孔

質発光層中の半導体粒子のバンドギャップが4.0 eV以上であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載されたものである。

【0017】

(6) 本発明に係る多孔質半導体デバイスは、多孔質半導体層及び／又は多孔質発光層の半導体が ZnF_2 、 $AlN-GaN$ 、ダイヤモンドから選ばれた少なくとも一種からなることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載されたものである。

【0018】

(7) 本発明に係る多孔質半導体デバイスは、上面または下面に形成された電極が多孔質であるかまたは電極構造が多孔体構造を有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載されたものである。

【0019】

(8) 本発明に係る多孔質半導体デバイスは、上面または下面に形成された電極が多孔質透明導電膜からなることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載されたものである。

【0020】

(9) 本発明に係る多孔質半導体デバイスの製造方法は、上面または下面に電極が形成された連通孔を有する多孔質基板上に多孔質絶縁層、多孔質半導体層及び多孔質絶縁層を層状に形成し、更に上面に電極を形成し、該電極間に交流電圧を印加しエレクトロルミネッセンスによる紫外線発光する多孔質半導体デバイスの製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする。

(a) Gdがドーピングされた半導体粉末及び絶縁体粉末を、夫々懸濁液として調製する工程

(b) 絶縁体粉末の懸濁液を多孔質基板で濾過することにより多孔質基板表面に多孔質絶縁層を積層する工程

(c) 半導体粉末の懸濁液を多孔質基板で濾過することにより該絶縁層上に多孔質半導体層を積層する工程

(d) 更に絶縁体粉末の懸濁液を多孔質基板で濾過することにより該半導体層上に多孔質絶縁層を積層する工程

【0021】

(10) 本発明に係る多孔質半導体デバイスの製造方法は、上面または下面に電極が形成された連通孔を有する多孔質基板上に多孔質発光層を形成し、更に上面に電極を形成し、該電極間に交流電圧を印加しエレクトロルミネッセンスによる紫外線発光する多孔質半導体デバイスの製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする。

(a) Gdがドーブされた半導体粉末を調製する工程

(b) 該半導体粉末に絶縁層を被覆し、更に懸濁液として調製する工程

(c) 該懸濁液を多孔質基板で濾過して、多孔質発光層を多孔質基板上に積層する工程

【0022】

(11) 本発明に係る濾過フィルタは、上記(1)～(8)のいずれかに記載された多孔質半導体デバイスからなることを特徴とする。

【0023】

(12) 本発明に係るバイオリアクタは、上記(1)～(8)のいずれかに記載された多孔質半導体デバイスからなることを特徴とする。

【0024】

(13) 本発明に係る紫外線光源は、上記(1)～(8)のいずれかに記載された多孔質半導体デバイスを使用したことを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】

図1に本発明に係る第一の概念構造である二重絶縁構造を示す。図1(a)において、1は電極、2は多孔質絶縁層、3は多孔質半導体層、4は多孔質基板である。多孔質基板が導電性を有する場合は、裏面電極にすることも可能である(図1(b))。

図2に本発明に係る第二の概念構造である粒子分散型構造を示す。1は電極、2は多孔質絶縁層、5は半導体粒子、4は多孔質基板、6は多孔質発光層である。この場合、半導体粒子5表面は絶縁層2により覆われている構造となっているが、半導体粒子と絶縁層粒子が混合された構造でもよい。

【0026】

高輝度で紫外線を発光する半導体材料としては、 $\text{ZnF}_2:\text{Gd}$ 系が知られている。発明者らは、この半導体材料を多孔質化することで、 GaN や ZnO などを多孔質化するよりも高輝度で発光する多孔質半導体デバイスが得られることを見出した。

【0027】

本発明では、デバイスを構成する半導体は、 Gd がバンドギャップが3.2 eV以上の半導体中にドーピングされていることを特徴とする。電極間に印加された電圧により、半導体層にはホットエレクトロンと呼ばれる電子が注入され、これが電場により加速されて発光中心である Gd イオンを基底状態から励起する。励起された Gd イオンが基底状態へ遷移する時に、失うエネルギー分に相当する波長の光を放出する。 Gd の場合、放出される光の波長は約311 nmの紫外線である。

【0028】

ここで、 Gd をドーピングする半導体のバンドギャップは3.2 eV以上にすることが必要である。これより小さい場合は、 Gd から放射される311 nmの紫外線は全て半導体中に吸収されてしまい、外に取り出すことはできなくなる。基本的には、発光中心である Gd と組み合わせる半導体のバンドギャップは4.0 eV以上であることが好ましい。この場合、半導体は310 nm以上の光を全て透過させるので、吸収はゼロになる。このようなバンドギャップを持つ半導体の内、最も効果的な材料は ZnF_2 である。また、 AlN-GaN 系の混晶において、 Al の組成を高くしたものも4.0 eV以上のバンドギャップにすることができる。もちろん、 AlN でもかまわない。

【0029】

なお、ダイヤモンドはバンドギャップが5.47 eVと大きいので好ましい。この他、 MgS なども候補材料の一つである。このような半導体材料を用いると、 GaN や ZnO 等を用いるよりも遥かに強い紫外線を発生させることができる。

【0030】

絶縁層は特に限定はされないが、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、 SrTiO_3 、 Si_3N_4 等の材料が用いられる。絶縁材としては誘電率が高いほど半導体層に印加される電圧が高くなり好ましいが、一方で、半導体が絶縁破壊されやすくなるという欠点があり、相反する効果となる。このうち、 TiO_2 を始めとする紫外線により光触媒機能を発揮するものを用いると、有機物や有害なガス成分などを分解させることができる。発光中心から放射された紫外線は TiO_2 を励起して、ラジカルや正孔を発生させ、これが有機物を分解する。とりわけ、半導体粒子の表面に均一に TiO_2 を被覆した構造にした場合は、半導体粒子から放射された紫外線の全てが TiO_2 を励起することになるため、光触媒機能の発揮には最も効率がよい。

【0031】

絶縁層を TiO_2 にしない場合は、絶縁層のさらに表面に多孔質 TiO_2 層を形成するか、あるいは、多孔質基板の細孔壁に TiO_2 を被覆しておく等の方法がある。

【0032】

光触媒作用をより高効率で発現させるためには、 TiO_2 層の持つ表面積を大きくして、処理する気体や液体と接する表面積を大きくすることが重要である。そのため、多孔質 TiO_2 層を構成する TiO_2 粒子の粒径を小さくする、あるいは、粒子分散型構造で絶縁層に TiO_2 を用いる場合は、半導体粒子そのものを微粒化することが重要となる。

【0033】

著しく微粒化した場合は、半導体材料のバンドギャップが広がり、量子サイズ効果が発現して、その材料が本来持つバンドギャップに相当する波長よりも、より短い波長（より大きなエネルギー）での発光が起こる場合がある。又、この場合には発光させるためのしきい値電圧が低下して、消費電力が低下することが期待できたり、あるいはより高い輝度での発光を伴う場合がある。従って、半導体粒子の微粒化は有効である。

【0034】

電極としては、それ自体が多孔質であるか、または電極構造が多孔体構造を持

つことが必要である。多孔体構造とは、例えばメッシュ状であったり、渦巻き型であったりする。電極がインジウムスズ系透明導電膜（ITO膜）の場合、発光層から放射された紫外線は、ロスなく外部へ取り出すことができるので、絶縁層の外側に光触媒層を設ける場合には有効である。

【0035】

本発明に係る多孔質半導体デバイスは、様々な方法で作製できる。例えば、半導体や絶縁層を構成する粉末を多孔質基板で濾過してケーキ層と呼ぶ多孔質層を形成する方法、緻密な半導体膜を電気化学的に陽極酸化などによって細孔を形成する方法、半導体ウイスキーを用いる方法等である。

【0036】

発光層を構成する半導体、例えば、 $ZnF_2:Gd$ は、 ZnF_2 粉末と GaF_3 粉末を所定の組成で混合後、不活性ガス中で焼成するなどして得られる。

GdF_3 の代わりに $GdCl_3$ 、 GaO_2 などを用いてもよい。 $AlN:Gd$ の場合も同様である。この他、ダイヤモンドにイオン注入を施して Gd をドーピングする方法もある。

【0037】

実施例1

<デバイス作製>

(1) 工程1

多孔質基板として、 SiC 多孔体（直径25mm、厚さ1mm）を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は1 μm であった。

【0038】

(2) 工程2

下記の半導体粉末を準備した。

① GaN ：平均粒径が0.9 μm の純度99.999%の GaN 粉末をサファイヤルツボに入れ、温度950℃、真空中（真空度は $10^{-4}Pa$ ）で2時間熱処理して GaN 中の水素を除去した。

② ZnO ：平均粒径が0.9 μm で純度99.999%の ZnO 粉末をサファイヤルツボに入れ、温度950℃、酸素中で2時間熱処理して ZnO の酸素欠

陥を補償した。

③ $\text{ZnF}_2:\text{Gd}$: 平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 、純度 99.999% の ZnF_2 粉末と平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 、純度 99.999% の GdF_3 粉末を乳鉢で混合後、温度 650°C 、アルゴン中で 2 時間反応させて、各種粒径の $\text{ZnF}_2:\text{Gd}$ (Gd は全体の 3 mol%) 粉末を得た。これを粉砕して、平均粒径が、 $1\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ 、 $0.05\ \mu\text{m}$ の粉末を回収した。

【0039】

(3) 工程 3

工程 2 の各種粉末を、各種粉末毎にチタンのイソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) のエタノール溶液 (濃度 5%) に分散させ、その後懸濁液から各種粉末のみを回収、乾燥させた後、大気中、 500°C で 1 時間熱処理して、半導体粉末表面に多孔質 TiO_2 膜を $0.01\ \mu\text{m}$ コーティングした。

TiO_2 をコーティングした所定量の半導体粉末をエタノール中に分散させて懸濁液とした (濃度 300 ppm)。

【0040】

(4) 工程 4

工程 3 の懸濁液を工程 1 の多孔質基板で濾過して、多孔質基板表面に多孔質発光層を $10\ \mu\text{m}$ 形成した。濾過条件は、濾過前後の差圧が $0.1\ \text{MPa}$ とした。その後、室温で乾燥させ、さらに大気中、温度 450°C で熱処理した。

【0041】

(5) 工程 5

多孔質基板裏面と発光層表面にメッシュ状 Au をスパッタリング法でコーティングして電極とした。

【0042】

<デバイス評価>

図 3 のように、 $0.01\ \text{mol}$ のトリクロロエチレンをガス状にして、容積 10 リットルの空気ボンベ中に噴霧した。周波数が $2.5\ \text{kHz}$ 、電圧 $200\ \text{V}$ の交流電圧を印加しながら、試料の半導体層側からガスを供給して循環濾過した。タンク中のトリクロロエチレン濃度がゼロになるまでの時間を測定した。

結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

* は比較例

No.	基材種	半導体材質	半導体粒径(μm)	絶縁材質	絶縁材厚さ(μm)	気孔率(%)	多孔質発光層厚さ(μm)	分解までの時間(hr)
* 1	SiC	GaN	0.9	TiO ₂	0.01	50	10	1234.8
* 2	SiC	ZnO	0.9	TiO ₂	0.01	50	10	814.3
3	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	TiO ₂	0.01	50	10	145.3
4	SiC	ZnF ₂ :Gd	0.1	TiO ₂	0.01	50	10	12.3
5	SiC	ZnF ₂ :Gd	0.05	TiO ₂	0.01	50	10	3

【0044】

ZnF₂:Gdを用いた場合はGaNやZnOを用いた時よりもトリクロロエチレンを完全に分解するまでの時間も短くなった。ZnF₂:Gdの粒径が小さくなるほど分解までの時間も短くなった。これは粒径低下と共に発光波長が短波長化して高いエネルギーを持つことに加え、量子サイズ効果による輝度向上も原因と考えられる。

【0045】

実施例2

<デバイス作製>

(1) 工程1

多孔質基板として、SiC多孔体（直径25mm、厚さ1mm）を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は1 μm であった。

【0046】

(2) 工程2

下記の半導体粉末を準備した。

① ZnF₂:Gd:実施例1と同じ

② AlN:Gd

平均粒径が0.1 μm 、純度99.999%のAlN粉末と平均粒径が0.1 μm 、純度99.999%のGdCl₃粉末を乳鉢で混合後、温度800℃、ア

ルゴン中で2時間反応させて、各種粒径のAlN:Gd (GdはAl全体の3 mol%)粉末を得た。これを粉砕して、平均粒径が、1 μ m、0.1 μ m、0.05 μ mの粉末を回収した。

③ ダイヤモンド:Gd

平均粒径が1、0.1、0.05 μ mのダイヤモンド粉末に、イオン注入法によりGdイオンをイオン注入した。その後、温度800℃、真空中でアニールして各種粒径のダイヤモンド:Gd (Gdは全体の3 mol%)粉末を得た。

【0047】

(3) 工程3

工程2の各種粉末を、チタンのイソプロポキシド($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)のエタノール溶液(濃度5%)に分散させ、その後懸濁液から粉末のみを回収、乾燥させた後、大気中、500℃で1時間熱処理して、半導体粉末表面に多孔質 TiO_2 膜を0.01 μ mコーティングした。

TiO_2 をコーティングした所定量の半導体粉末をエタノール中に分散させて懸濁液とした(濃度300 ppm)。

【0048】

(4) 工程4

工程3の懸濁液を工程1の多孔質基板で濾過して、多孔質基板表面に多孔質発光層を10 μ m形成した。濾過条件は濾過前後の差圧が0.1 MPaとした。その後、室温で乾燥させ、さらに大気中、温度450℃で熱処理した。

【0049】

(5) 工程5

多孔質基板裏面と発光層表面にメッシュ状Auをスパッタリング法でコーティングして電極とした。

【0050】

<デバイス評価>

実施例1と同様に、0.01 molのトリクロロエチレンをガス状にして、容積10リットルの空気ボンベ中に噴霧した。周波数が5 kHz、電圧280 Vの交流電圧を印加しながら、試料の半導体層側からガスを供給して循環濾過した。

タンク中のトリクロロエチレン濃度がゼロになるまでの時間を測定した。

結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

No.	基材種	半導体材質	半導体粒径(μm)	絶縁体材質	絶縁体厚さ(μm)	気孔率(%)	多孔質基板光層厚さ(μm)	分解までの時間(hr)
6	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	TiO ₂	0.01	50	10	145.3
7	SiC	ZnF ₂ :Gd	0.1	TiO ₂	0.01	50	10	12.3
8	SiC	ZnF ₂ :Gd	0.05	TiO ₂	0.01	50	10	3
9	SiC	AlN:Gd	1	TiO ₂	0.01	50	10	151.4
10	SiC	AlN:Gd	0.1	TiO ₂	0.01	50	10	14.7
11	SiC	AlN:Gd	0.05	TiO ₂	0.01	50	10	4.9
12	SiC	ダイヤモンド:Gd	1	TiO ₂	0.01	50	10	169
13	SiC	ダイヤモンド:Gd	0.1	TiO ₂	0.01	50	10	14.7
14	SiC	ダイヤモンド:Gd	0.05	TiO ₂	0.01	50	10	2.6

【0052】

ZnF₂以外にも、AlNやダイヤモンドを用いても分解が確認できた。また粒径低下と共にトリクロロエチレンを完全に分解するまでの時間も短くなった。

【0053】

実施例3

<デバイス作製>

(1) 工程1

多孔質基板として、SiC多孔体（直径25mm、厚さ1mm）を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は1 μm であった。

【0054】

(2) 工程2

下記の半導体、絶縁体及び光触媒粉末を準備した。

① 半導体粉末：

実施例1と同様のZnF₂:Gd粉末のうち、平均粒径が1 μm のものを用了。

② 絶縁体粉末

TiO₂（アナターゼ型）、Ta₂O₅、Al₂O₃、SiO₂、PbTiO₃のう

ち、いずれも粒径 $0.1 \mu\text{m}$ のものを用いた。

③ 光触媒粉末

アナターゼ型 TiO_2 のうち、粒径 $0.01 \mu\text{m}$ のものを用いた。

【0055】

(3) 工程3

工程2の各種粉末を、各種粉末毎にエタノール中に分散させて懸濁液とした（濃度 300 ppm ）。

(4) 工程4

工程3の各種懸濁液を工程1の多孔質基材で濾過して、多孔質基板表面に絶縁層を $10 \mu\text{m}$ 、半導体層を $10 \mu\text{m}$ 、絶縁層を $1 \mu\text{m}$ の順で積層して形成した。濾過条件は濾過前後の差圧が 0.1 MPa とした。

【0056】

(5) 工程5

工程4の絶縁層表面にメッシュ状 Au をスパッタリング法でコーティングして電極とした。

(6) 工程6

工程5（絶縁層が TiO_2 の試料を除く）の絶縁層表面に、粒径 $0.01 \mu\text{m}$ の TiO_2 を工程4と同様にして、 $10 \mu\text{m}$ の厚さでコーティングした。その後、室温で乾燥させ、さらに大気中、温度 450°C で熱処理した。

【0057】

<デバイス評価>

図3のように 0.01 mol のトリクロロエチレンをガス状にして、容積 10 リットルの空気ボンベ中に噴霧した。周波数が 2.5 kHz 、電圧 200 V の交流電圧を印加しながら、試料の半導体層側からガスを供給して循環濾過した。タンク中のトリクロロエチレン濃度がゼロになるまでの時間を測定した。

結果を表3に示す。

【0058】

【表 3】

No.	基材種	半導体材質	半導体粒径(μm)	絶縁体材質	絶縁体粒径(μm)	絶縁体誘電率	TiO ₂ 厚さ(μm)	分解までの時間(hr)
15	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	TiO ₂	0.1	60	なし	11.6
16	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	Ta ₂ O ₅	0.1	25	10	17.6
17	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	Al ₂ O ₃	0.1	8	10	20.8
18	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	SiO ₂	0.1	4	10	21.1
19	SiC	ZnF ₂ :Gd	1	PbTiO ₃	0.1	150	10	13.6

【0059】

Ta₂O₅、Al₂O₃、SiO₂、PbTiO₃を絶縁材として用いた場合も、トリクロロエチレンを完全に分解することができた。PbTiO₃のように誘電率の大きい材料を用いると分解時間を短時間にすることができる。

【0060】

【発明の効果】

本発明は、多孔質構造のワイドバンドギャップ半導体からなり、交流電圧印加等により、紫外線を発光させることができると共に、気体や液体中に存在する特定サイズの粒子を選択的に捕集する機能も兼ね備える。

【0061】

本発明をフィルタとして用いると、有機物や細菌、ウイルス等をフィルタ表面または内部で捕捉し、さらに捕捉したこれらの捕集物に対して、極めて近距離で紫外線を照射することができ、その結果、捕集物を分解・殺菌することができる極めてコンパクトサイズのフィルタとなる。またフィルタの細孔径が有機物や細菌、ウイルス等よりも大きい場合でも、これらがフィルタ中を透過する際に紫外線により分解、殺菌することもできる。

【0062】

本発明は、大気中の汚染物質となるNO_x、SO_x、COガス、ディーゼルパーティキュレート、花粉、埃、ダニ等の分解除去、下水中に含まれる有機化合物の分解除去、一般の細菌、ウイルス等の殺菌光源、化学プラントで発生する有害ガスの分解、臭い成分の分解、照明用の紫外線光源、光触媒の光源、超純水製造装置における殺菌光源等、様々な分野に応用できる。また製品種としては、上記分

野のあらゆるフィルタに展開でき、自動車排ガス処理用ハニカム材、空気清浄機用フィルタ、下水濾過フィルタ、各種浄水器、防虫剤、ホルムアルデヒドの分解（シックハウス対策）、その他大面積発光ガラス・壁などにも応用可能である。

【0063】

また、紫外線は爬虫類の育成に有効であるため、爬虫類を飼育する際の紫外線光源としても有効である。本発明の多孔質半導体デバイスの表面に、紫外線照射により発光する性質を持つ各種の蛍光体を配置しておくこと、放射された紫外線により励起された蛍光体から可視光線も発生させることができるため、紫外線と可視光線の両方を放射する発光デバイスとなる。

【0064】

また、紫外線はビタミンDの育成に必要な光であり、多孔質半導体中の細孔を温床としてビタミンDを効率よく合成することもでき、このようなバイオリアクタとしても有効に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の多孔質半導体デバイスの構造の概略を示す図である。

【図2】

本発明の他の多孔質半導体デバイスの構造の概略を示す図である。

【図3】

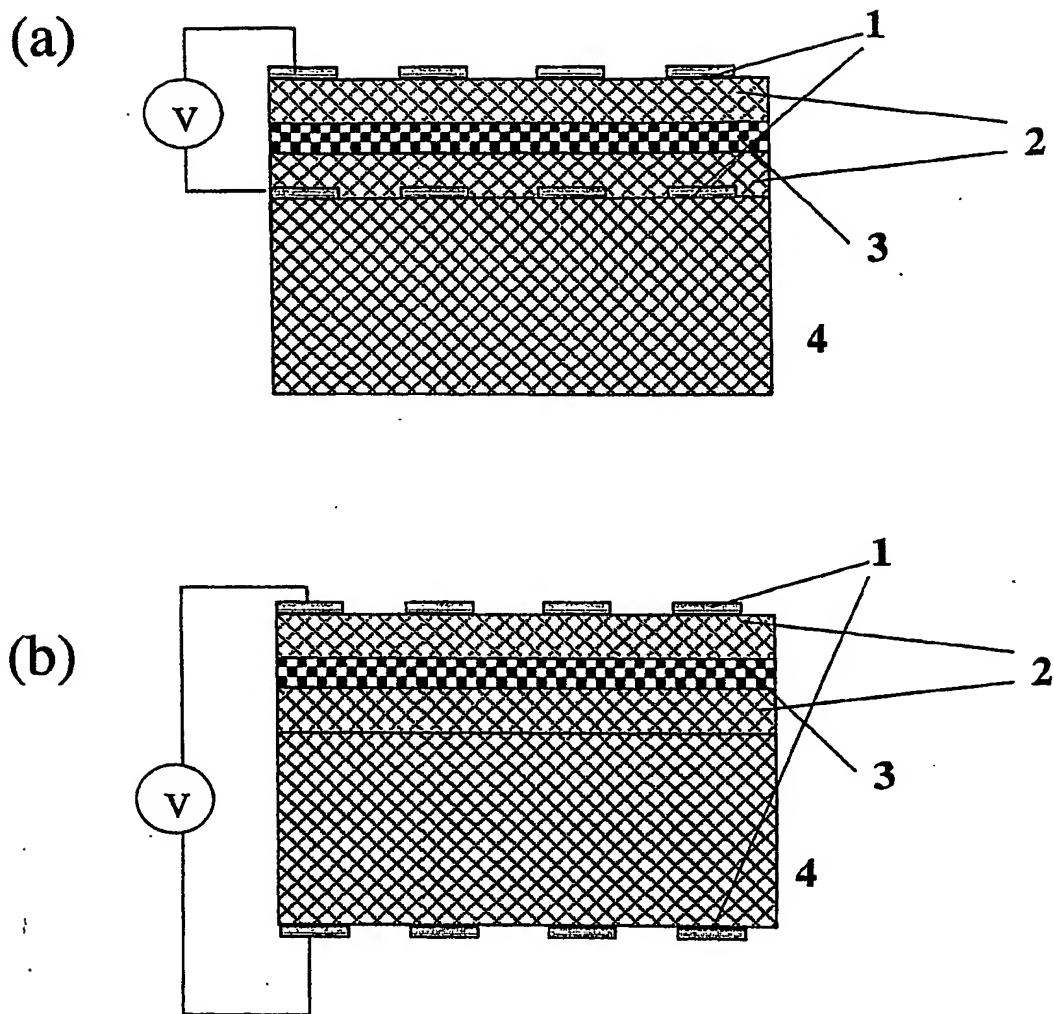
本発明の多孔質半導体デバイスを用いて流体を処理する場合の使用形態を示す図である。

【符号の説明】

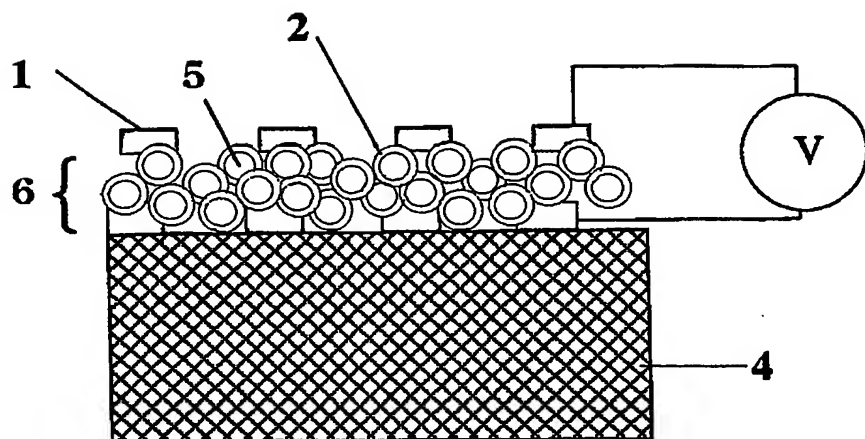
- 1 電極
- 2 多孔質絶縁層
- 3 多孔質半導体層
- 4 多孔質基板
- 5 半導体粒子
- 6 多孔質発光層

【書類名】 図面

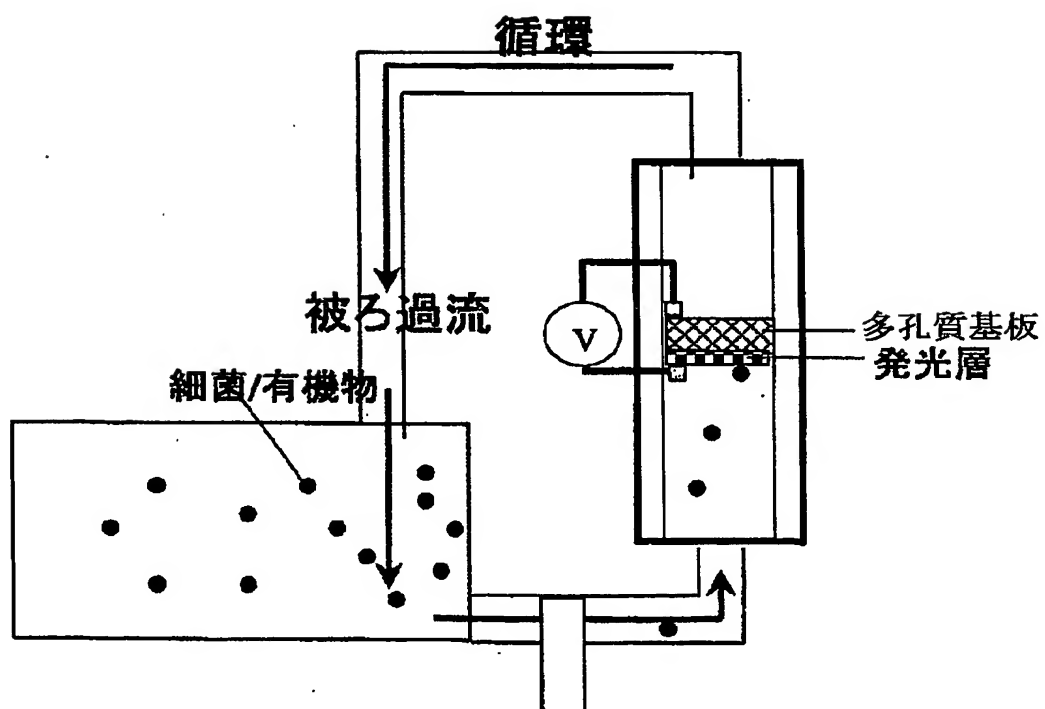
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことができる濾過フィルタ、バイオリアクタ及び紫外線光源に使用し得る十分な発光輝度を有する多孔質半導体デバイスの提供を目的とする。

【解決手段】 上面または下面に電極 1 が形成された連通孔を有する多孔質基板 4 上に、多孔質絶縁層 2、多孔質半導体層 3、多孔質絶縁層 2 が層状に形成され、又は前記多孔質基板上に、絶縁層中に半導体粒子が分散された多孔質発光層が形成され、更に上面に電極が形成され、該電極間に交流電圧を印加しエレクトロルミネッセンスにより紫外線発光する多孔質半導体デバイスであって、該多孔質半導体層又は多孔質発光層中の半導体粒子のバンドギャップが 3.2 eV 以上であり、かつ発光中心である Gd がドーピングされていることを特徴とする多孔質半導体デバイス、及びその製造方法を提供する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-090727
受付番号	50300516172
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
氏 名 住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.